

03500.017562

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE



re Application of:

MAKOTO KUBOTA, ET AL.

Application No.: 10/665,429

Filed: September 22, 2003

For: COMPOSITION FOR FORMING  
PIEZOELECTRIC FILM,  
MANUFACTURING METHOD  
OF PIEZOELECTRIC FILM,  
PIEZOELECTRIC ELEMENT  
AND INK JET RECORDING  
HEAD

Examiner: Unassigned

Group Art Unit: 1755

February 12, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

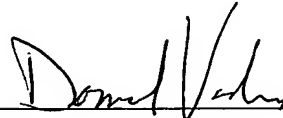
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2002-275751, filed September 20, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Damond Vadnais", is written over a horizontal line.

Attorney for Applicants  
Damond E. Vadnais  
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

DEV/vc

DC\_MAIN 157578v1

03500.017562 / CFO 17562  
Appln. No.: 10/665,429 US/mi  
Filed: September 22, 2003  
Applicant: Makoto Kubota, et al.

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日

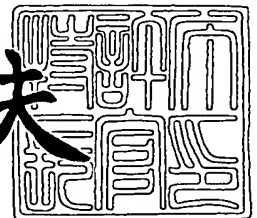
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 1  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 1 ]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社  
富士化学株式会社

2 0 0 3 年 1 0 月 7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 5 0 0

【書類名】 特許願

【整理番号】 4557011

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/09  
H01L 41/22  
B41J 2/16

【発明の名称】 圧電体素子形成用組成物、圧電体膜の製造方法、圧電体素子及びインクジェット記録ヘッド

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 久保田 純

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

【氏名】 小林 本和

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊橋市石巻町字野田37番地の1

【氏名】 鈴木 久男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

【氏名】 内田 文生

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市都島区東野田町3丁目2番33号 富士化学株式会社内

【氏名】 清水 千恵美

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号 富士化学株式会社内

**【氏名】** 前田 憲二

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 391003598

**【氏名又は名称】** 富士化学株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100088328

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 金田 暢之

**【電話番号】** 03-3585-1882

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100106297

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 伊藤 克博

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100106138

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 石橋 政幸

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 089681

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 圧電体素子形成用組成物、圧電体膜の製造方法、圧電体素子及びインクジェット記録ヘッド

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属化合物から得られる分散質を含む圧電体素子形成用組成物において、該組成物に含まれるハロゲン単体、ハロゲンイオン及びハロゲン化合物の合計含有量が 10 ppm 以下であることを特徴とする圧電体素子形成用組成物。

【請求項 2】 前記金属化合物が、有機金属化合物である請求項 1 記載の圧電体素子形成用組成物。

【請求項 3】 前記組成物に含まれるハロゲン単体、ハロゲンイオン及びハロゲン化合物の合計含有量が 3 ppm 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の圧電体素子形成用組成物。

【請求項 4】 前記金属として、少なくともチタン、ジルコニウム及び鉛を含むことを特徴とする請求項 1～3 の何れかに記載の圧電体素子形成用組成物。

【請求項 5】 圧電体膜の形成方法において、

請求項 1～4 の何れかに記載の圧電体素子形成用組成物を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、

該塗布膜を乾燥する工程と、

該乾燥した塗布膜を焼成して、圧電体膜を得る工程と、  
を有することを特徴とする圧電体膜の製造方法。

【請求項 6】 下部電極及び上部電極に挟持された圧電体膜を備える圧電体素子において、該圧電体膜が請求項 5 記載の方法により製造されたものであることを特徴とする圧電体素子。

【請求項 7】 インク吐出口と、該インク吐出口に連通する圧力室と、該圧力室の一部を構成する振動板と、該圧力室の外部に設けられた該振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、該振動板に付与された振動により生じる該圧力室内の体積変化によって該圧力室内のインクを該インク吐出口から吐出するインクジェット記録ヘッドにおいて、

前記圧電体素子が請求項 6 に記載の圧電体素子であることを特徴とするインクジェット記録ヘッド。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン含有量を極めて少なくした高純度の圧電体素子形成用組成物、この組成物を用いた圧電体膜の製造方法、前記圧電体膜を有する圧電体素子及びインクジェット記録ヘッドに関する。

【0002】

【従来の技術】

チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）に代表される圧電体膜は、インクジェット記録ヘッドの圧電体素子として利用される。この用途に用いられる強誘電体薄膜を形成し十分な電気機械変換機能（変位を促す圧力）を発現させるためにはどのような成膜法においても最終的な熱処理により膜の結晶化を促す必要がある。また、素子として十分な変位を得るためには  $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$  程度の厚膜化が必要とされる。

【0003】

通常 PZT 膜は、スクリーン印刷法、スパッタ法、ゾルゲル法、CVD 法、水熱法等で形成することができ、圧電性を有するペロブスカイト構造の結晶を得るために通常  $700^{\circ}\text{C}$  以上のアニールが行なわれる。膜厚を厚くするためには、成膜する堆積時間を長くしたり、成膜を複数回繰り返したりする。前記の成膜法の内、ゾルゲル法は組成制御性に優れており、塗布と焼成を繰り返すことで容易に薄膜を得ることができる。また、ゾルゲル法により得られた膜は、非常に緻密であるため、変位を促す圧力が分散することなく良い圧電特性を示すことが期待される。

【0004】

ゾルゲル法は、原料となる各成分金属の加水分解性の化合物、その部分加水分解物またはその部分重縮合物を含有するゾルを基板に塗布し、その塗膜を乾燥させた後、空气中で加熱して金属酸化物の膜を形成し、さらにその金属酸化物の結



晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させることにより金属酸化物結晶薄膜を成膜する方法である。原料の加水分解性の金属化合物としては、金属アルコキシド、その部分加水分解物または部分重縮合物といった有機化合物が一般に使用されている。ゾルゲル法はもっとも安価、簡便に強誘電体薄膜を成膜できる。

#### 【0005】

ゾルゲル法に類似の方法として、有機金属分解法（MOD法）がある。MOD法は、熱分解性の有機金属化合物、たとえば、金属の $\beta$ -ジケトン錯体やカルボン酸塩を含有する溶液を基板に塗布し、たとえば空气中あるいは酸素中で加熱して塗膜中の溶媒の蒸発および金属化合物の熱分解を生じさせて金属酸化物の膜を形成し、さらに結晶化温度以上で焼成して膜を結晶化させる方法である。本特許ではゾルゲル法、MOD法、およびこれらが混合された方法をあわせて「ゾルゲル法」と称する。また、本明細書ではゾルゲル法により圧電体膜を形成するのに用いるゾルなどの塗布溶液およびゾル形成前の原料液の組成物を「圧電体素子形成用組成物」と称する。

#### 【0006】

また、ゾルゲル法により成膜された圧電体素子を用いたインクジェットプリンタヘッドが開示されている。例えば、ゾルゲル法を利用し、下部電極上に圧電体材料を含むゾルを複数回に分けて塗布し加熱処理を繰り返すことにより、インクジェットプリンタヘッドに用いられる圧電体素子の圧電体薄膜を形成する方法が開示されている（例えば、特許文献1、2及び3参照）。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開平9-92897号公報

##### 【特許文献2】

特開平10-139594号公報

##### 【特許文献3】

特開平10-290035号公報

#### 【0008】

また、圧電体の薄膜を、代表的には成分金属のアルコキシド等の加水分解性ま

たは熱分解性の有機金属化合物や成分金属の水酸化物を含有する原料（以下、ゾル）を用いて、ゾルゲル法により成膜する方法は、当業者にはよく知られている（例えば、特許文献4参照。）。

#### 【0009】

##### 【特許文献4】

特開昭60-236404号公報

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、ゾルゲル法で圧電性を有するペロブスカイト構造の結晶を得るためにアニールを行うと、成長する結晶粒の粒界に不純物が析出してリーク電流が増加するという問題がある。この問題は組成物溶液に含まれる原料を精製し高純度化することで解決すると考えられるが、組成物溶液に含まれるどの不純物成分をどの程度低減すればリーク電流を効率よく抑制できるかということは知られていない。

#### 【0011】

そこで本発明者は、アニール後に析出する導電率の高い成分に着目して種々の分析実験を繰り返した結果、組成物溶液中に含まれるハロゲン単体、ハロゲンイオン及びハロゲン化合物がその主たる原因成分であることがわかった。

そこで本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところは、ゾルゲル法によるリーク電流のきわめて少ない圧電体膜、その圧電体素子形成用組成物とその製造方法を提供するところにある。

また、本発明は上記の圧電体膜を含むことを特徴とする圧電体素子及びインクジェット記録ヘッドの提供を目的とする。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は前記の課題を解決するため、圧電体素子形成用組成物の作製に必要な原料の高純度化を試み、作製した組成物溶液のハロゲン単体、ハロゲンイオン及びハロゲン化合物の合計含有量（以下、ハロゲン含有量）とリーク電流値の関係を追及したところ、ハロゲン含有量が10ppm以下、好ましくは3ppm以

下のときにリーク電流が大幅に減少することを見だし、本発明に至った。

本発明は、金属化合物から得られる分散質を含む圧電体素子形成用組成物において、組成物に含まれるハロゲン含有量が10 ppm以下であることを特徴とする圧電体素子形成用組成物に関するものである。

#### 【0013】

本発明は更に、金属化合物が有機金属化合物であることが好ましい。

本発明は更に、圧電体素子形成用組成物に含まれるハロゲン含有量が3 ppm以下であることが好ましい。

本発明は更に、金属として、少なくともチタン、ジルコニウム及び鉛を含むことが好ましい。

本発明は更に、圧電体膜の形成方法において、前記圧電体素子形成用組成物を基板に塗布して塗布膜を形成する工程と、塗布膜を乾燥する工程と、乾燥した塗布膜を焼成して、圧電体膜を得る工程と、を有することを特徴とする圧電体膜の製造方法に関するものである。

#### 【0014】

本発明は更に、下部電極及び上部電極に挟持された圧電体膜を備える圧電体素子において、圧電体膜が前記方法により製造されたものであることを特徴とする圧電体素子に関するものである。

本発明は更に、インク吐出口と、インク吐出口に連通する圧力室と、圧力室の一部を構成する振動板と、圧力室の外部に設けられた振動板に振動を付与するための圧電体素子とを有し、振動板に付与された振動により生じる圧力室内の体積変化によって圧力室内のインクをインク吐出口から吐出するインクジェット記録ヘッドにおいて、圧電体素子が前記圧電体素子であることを特徴とするインクジェット記録ヘッドに関するものである。

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

金属化合物から得られる分散質を含む圧電体素子形成用組成物において、組成物に含まれるハロゲン含有量は10 ppm以下である必要がある。組成物の作製前、作製途中における原料の精製が不十分でハロゲン含有量が10 ppmを超え

る組成物を用いて成膜を行うと、アニール時に結晶粒の粒界に不純物が析出するためにリーク電流が増加して膜の圧電性、強誘電性は著しく低下してしまう。好ましくは、圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量は 3 p p m 以下の場合であるのが良い。

#### 【0016】

なお、圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量測定方法としてはイオンクロマトグラフィー、誘導結合高周波プラズマ放電を利用する発光分光分析（ICP 発光分析）、原子吸光分析、硝酸銀滴定法、イオン選択性電極による定量およびこれらの併用が挙げられる。

#### 【0017】

本発明の圧電体素子形成用組成物に含まれる金属化合物を構成する金属種は、ゾルゲル法による成膜後に圧電性を有する金属酸化物になるような組合せで選択する。好ましくは金属種として少なくともチタン、ジルコニウム及び鉛を含むことが良い。また、金属種として金属化合物中に全金属原子に対してチタンを 15～40 原子%、ジルコニウムを 15～40 原子% 及び鉛を 40～70 原子% を含むことが好ましい。より好ましくは、金属化合物中に全金属原子に対してチタンを 18～25 原子%、ジルコニウムを 20～28 原子% 及び鉛を 45～65 原子% を含むのが良い。金属化合物中に全金属原子に対してチタンを 18～25 原子%、ジルコニウムを 20～28 原子% 及び鉛を 45～65 原子% を含むことによって高い誘電率と優れた強誘電特性や光学特性を有する圧電体を得ることができる。

#### 【0018】

圧電性を有する金属酸化物としては、チタン酸バリウム（BTO）、チタン酸鉛（PT）、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、ランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）、PZT に第 3 成分としてマグネシウムニオブ酸鉛（PMN）が加わった固溶体等が挙げられる。また、これらの金属酸化物は、微量のドープ元素を含有することができる。ドープ元素の例としては、Ca、Sr、Ba、Hf、Sn、Th、Y、Sm、Dy、Ce、Bi、Sb、Nb、Ta、W、Mo、Cr、Co、Ni、Fe、Cu、Si、Ge、U、Sc などが挙げられる。そ

の含有量は、上記一般式における金属原子の原子分率で0.05以下である。なお、上記元素は、その元素を含む化合物を圧電体素子形成用組成物中に適量加えておくことでドーピングすることができる。

#### 【0019】

本発明により作製できる圧電体の中でも一般式： $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})O_3$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) で示される組成を有する金属酸化物、例えば、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) およびランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛 (PLZT) は、ペロブスカイト型結晶構造を持つ圧電体であり、その高い誘電率と優れた強誘電特性や光学特性から、これらの化合物の薄膜は、既にキャパシタ膜、光センサ、光回路素子などに使われている他、不揮発性メモリといった新たな応用も期待される。

#### 【0020】

このような圧電体の薄膜を、代表的には成分金属のアルコキシド等の加水分解性または熱分解性の有機金属化合物を含有する圧電体素子形成用組成物を用いて、ゾルゲル法により成膜する方法は、当業者にはよく知られている。本発明は、この圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量が10ppm以下、好ましくは3ppm以下であることに特徴があり、この特徴を除けば、組成や成膜方法は一般に従来のゾルゲル法等と同様でよい。

#### 【0021】

このような高純度の組成物を得るためには、構成物にハロゲン化物を含まない原料を選択し、事前に不純物として含まれるハロゲン単体、ハロゲンイオンおよびハロゲン化合物を取り除く精製操作を充分に行う必要がある。その精製方法は原料の形態や性質により様々であるが、例えば、溶剤などの液状の組成物であれば蒸留、固形物であれば昇華、溶液であれば蒸留済みの高純度溶剤による溶剤置換、イオン交換樹脂の使用等が挙げられる。本発明における純度を達成するためには、これらの精製操作を複数回、繰り返したり、組み合わせることが好ましい。加えて、原料、特に溶剤に残留した微量のハロゲン化物は組成物作製プロセスにおける濃縮過程においてその濃度が高くなるので、調合前だけでなく調合の途中にも適宜イオン交換等の精製操作を行うことが好ましい。

圧電体素子形成用組成物の原料は精製によりハロゲン化物を除去したものをを用いる。構成物としてハロゲン化物を含むものは使用しない。

#### 【0022】

原料として好ましい金属化合物は、加水分解性または熱分解性の有機金属化合物である。例えば、有機金属アルコキシド、金属有機酸塩、 $\beta$ -ジケトン錯体などの金属錯体が代表例であるが、金属錯体についてはアミン錯体をはじめとして、各種の他の錯体も利用できる。 $\beta$ -ジケトンとしては、アセチルアセトン (= 2, 4-ペンタジオン)、ヘプタフルオロブタノイルピバロイルメタン、ジピバロイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンなどが挙げられる。

#### 【0023】

原料として好適な有機金属化合物の具体例を示すと、鉛化合物およびランタン化合物としては酢酸塩（酢酸鉛、酢酸ランタン）などの有機酸塩ならびにジイソプロポキシ鉛などの有機金属アルコキシドが挙げられる。チタン化合物としては、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ*n*-ブトキシチタン、テトラ*i*-ブトキシチタン、テトラ*t*-ブトキシチタン、ジメトキシジイソプロポキシチタンなどの有機金属アルコキシドが好ましいが、有機酸塩または有機金属錯体も使用できる。ジルコニウム化合物は上記チタン化合物と同様である。他の金属化合物も上記に類するが上記に限定されるものではない。また、上記金属化合物は組み合わせて用いても良い。

#### 【0024】

なお、原料の有機金属化合物は、上述したような1種類の金属を含有する化合物の他に、2種以上の成分金属を含有する複合化した有機金属化合物であってもよい。かかる複合化有機金属化合物の例としては、 $\text{PbO}_2[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3]_2$ 、 $\text{PbO}_2[\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3]_2$ などが挙げられる。

#### 【0025】

各成分金属の原料として使用する有機金属化合物は蒸留や再結晶操作によりハロゲン化物を充分取り除いた後、適当な有機溶剤と一緒に分散して、圧電体材料である複合有機金属酸化物(2以上の金属を含有する酸化物)の前駆体を含有する

圧電体素子形成用組成物を調製する。この際、組成物の溶剤はあらかじめ蒸留を繰り返してハロゲン化物を充分除去したものをを用いる。また、溶剤は分散性、塗布性を考慮して、公知の各種溶剤から適宜選択されるが、構造にハロゲンを含有するものは適当ではない。

#### 【0026】

溶剤としては、メタノール、エタノール、*n*-ブタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール系溶剤、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ系、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン系などのアミド系溶剤、アセトニトリル等のニトリル系溶剤が挙げられる。これらの中で好ましくはアルコール系溶剤である。本発明におけるゾルゲル法において用いられる溶剤の量は、有機金属アルコキシドに対して通常5倍モルから200倍モルであり、好ましくは10倍モルから100倍モルである。金属錯体を使用する場合の溶剤の量は、金属錯体に対して通常5倍モルから200倍モルであり、好ましくは10倍モルから100倍モルである。また、金属有機酸塩を使用する場合の溶剤の量は、金属有機酸塩に対して通常5倍モルから200倍モルであり、好ましくは10倍モルから100倍モルである。溶剤の量を、有機金属アルコキシドに対して5倍モルから200倍モル、金属錯体に対して5倍モルから200倍モル、金属有機酸塩に対して5倍モルから200倍モルに設定することによって、ゲル化が容易に起こると共に、加水分解時の発熱も適度になる。

#### 【0027】

圧電体素子形成用組成物中に含有させる各有機金属化合物の割合は、成膜しようとする圧電体膜中における組成比とほぼ同じでよい。但し、一般に鉛化合物は揮発性が高く、金属酸化物に変化させるための加熱中または結晶化のための焼成中に蒸発による鉛の欠損が起こることがある。そのため、この欠損を見越して、鉛をやや過剰（例、2～20質量%過剰）に存在させてもよい。鉛の欠損の程度は、鉛化合物の種類や成膜条件によって異なり、実験により求めることができる。

## 【0028】

金属化合物を有機溶媒中に分散させた組成物溶液は、ハロゲン含有量が10 ppm以下、好ましくは3 ppm以下であれば、そのまま本発明の圧電体素子形成用組成物としてゾルゲル法による成膜に使用してよい。或いは、造膜を促進させるため、このゾルに水及び／または熱を加えて、加水分解性の有機金属化合物（例、有機金属アルコキシド）を部分加水分解ないし部分重縮合させてから本発明の圧電体素子形成用組成物とし、成膜に使用してもよい。即ち、この場合には、組成物は、少なくとも一部の有機金属化合物については、その部分加水分解物および／または部分重縮合物を含有することになる。

## 【0029】

部分加水分解のための加熱は、温度や時間を制御して、完全に加水分解が進行しないようにする。部分加水分解すると、組成物に安定性が付与され、ゲル化しにくくなる上、均一な成膜が可能となる。加熱条件は、温度が80～200℃、時間は0.5～50時間程度が適当である。加水分解中に、加水分解物がM-O結合（M＝金属）により部分的に重縮合することがある。このような重縮合が部分的であれば許容される。

## 【0030】

圧電体素子形成用組成物は少量の安定剤を含有していてもよいが、安定剤はあらかじめ蒸留や再沈殿等の操作により精製してハロゲン化物を除去しておく必要がある。安定剤の添加により、組成物の加水分解速度、重縮合速度等が抑えられ、その保存安定性が改善される。安定剤として有用な化合物を挙げると、 $\beta$ -ジケトン類（例、アセチルアセトン、ジピバロイルメタン、ベンゾイルアセトン等）、ケトン酸類（例、アセト酢酸、プロピオニル酢酸、ベンゾイル酢酸等）、これらのケトン酸のメチル、プロピル、ブチル等の低級アルキルエステル類、オキシ酸類（例、乳酸、グリコール酸、 $\alpha$ -オキシ酪酸、サリチル酸等）、これらのオキシ酸の低級アルキルエステル類、オキシケトン類（例、ジアセトンアルコール、アセトイン等）、 $\alpha$ -アミノ酸類（例、グリシン、アラニン等）、アルカノールアミン類（例、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン等）が例示される。



## 【0031】

圧電体素子形成用組成物に含まれる金属化合物の濃度は特に制限されず、利用する塗布法や部分加水分解の有無によっても異なるが、一般に金属酸化物換算として0.1～35質量%の範囲が好ましい。ここで、安定剤の添加により、組成物の加水分解速度、重縮合速度等が抑えられ、その保存安定性が改善される。安定剤として有用な化合物を挙げると、 $\beta$ -ジケトン類、 $\alpha$ -オキシ酪酸、ベンゾイル酪酸等が挙げられる。

その他、本発明の圧電体素子形成用組成物には、必要によりさらに、重合促進剤、酸化防止剤、UV吸収剤、染料、顔料などの公知の各種添加剤を精製後に適宜配合することができる。

## 【0032】

また、本発明の圧電体素子形成用組成物には、塗布時の膜厚を厚くする目的でバインダー効果を有する化合物を配合しても良い。バインダー化合物はその構成にハロゲンを含まないものを選択する。バインダー化合物は例えば、エチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドン誘導体等の高分子樹脂、ロジン、ロジン誘導体などが挙げられる。ヒドロキシプロピルセルロースを使用した場合、その重量平均分子量は10000以上200000以下であることが好ましい。重量平均分子量を10000以上200000以下とすることにより、高粘度になることなく塗布時に膜を厚くするためのバインダー効果を有することが可能である。より好ましくは、ヒドロキシプロピルセルロースの重量平均分子量は20000以上100000以下であるのが良い。

## 【0033】

本発明の圧電体素子形成用組成物を用いることで通常ゾルゲル法による膜と比較して、よりリーク電流の少ない圧電体膜、例えばチタン酸バリウム（BTO）、チタン酸鉛膜（PT）やチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）膜等を成膜することができる。これらの膜は電流リークによるエネルギー損失が極めて少ないことから、優れた強誘電特性および優れた電気機械変換機能を示すことが期待される。

## 【0034】

以後、本発明の圧電体素子形成用組成物を用いた圧電体膜の成膜法について詳細に説明する。形成する圧電体膜の基板としては、所望の用途に応じて、金属、ガラス、セラミックス等から適宜選択でき、シリコンウェハー等の基板であってもよい。基板はあらかじめ適当な表面処理が成されていても良い。例えばシランカップリング剤や適当な下地剤等により表面処理が成されていても良い。また、基板表面にチタン、白金、パラジウム、イリジウム等やこれらの合金からなる金属層が電極として設けられていても構わない。

#### 【0035】

塗布方法は、特に限定されるものではなく、慣用のコーティング方法、例えばスピンコーティング法、キャスト法、スプレー塗布法、ドクターブレード法、ダイコーティング法、ディッピング法、印刷法等により行われる。これらの方法のうち、好ましい方法はスピンコーティング法、キャスト法、スプレー塗布法、ドクターブレード法、ダイコーティング法である。塗布後、乾燥して溶剤を除去することにより乾燥塗工層を形成することができる。このときの温度は用いる溶剤によって異なるが、概ね100℃～450℃が好ましい。厚い膜を必要とするときは塗布と乾燥を繰り返す。

#### 【0036】

必要なだけ塗布と乾燥を繰り返して得た乾燥塗工層を加熱して焼成工程を行う。焼成は圧電体素子形成用組成物の種類や膜の用途等により条件が変わる。焼成温度は、圧電体素子形成用組成物の結晶化温度以上であることが好ましい。例えば、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、ランタンドープチタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）といった強誘電体膜の場合、400～1400℃程度、好ましくは550～800℃程度の温度で行うことができる。また焼成は、不活性ガス雰囲気、水蒸気雰囲気、または酸素含有雰囲気（空気など）等、任意の雰囲気下で行えばよく、常圧、加圧又は減圧下で行うことができる。

#### 【0037】

本発明によるペロブスカイト型圧電体膜の用途としては、電極で挟持することによる圧電体素子が挙げられる。本発明の圧電体素子形成用組成物及び膜の形成方法による圧電体膜はリーク電流が少ないため、適当な電圧を印加すると圧電効

果により変形する。また、成膜法としてゾルゲル法を選択することにより、この圧電体素子の大きさや形状を微細に制御することは容易である。よって、本発明から、容易なプロセスで、緻密性、電氣的及び機械的特性に優れた、例えば、解像度  $80\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比  $>3$  のファインパターンの圧電体素子が形成できる。以下、この応用の好適な実施形態について図 1 を参照しながら説明する。

#### 【0038】

図 1 は、本発明における圧電体素子の一実施形態の構成を示す図である。同図において、1 は基板である。基板は所望の用途に応じて、金属、ガラス、セラミックス等から適宜選択でき、シリコンウェハー等の基板であってもよい。基板はあらかじめ適当な表面処理が成されていても良い。例えばシランカップリング剤や適当な下地剤等により表面処理が成されていても良い。圧電体素子は、下部電極 2 の表面に圧電体膜 3 を形成し、その表面に上部電極 4 を形成した、圧電体膜 3 が下部電極 2 と上部電極 4 に挟持された構造を有する。下部電極 2 及び上部電極 4 の材料は特に限定されず、圧電体素子に通常用いられているものであればよく、例えば白金や金などが使用される。また、下部電極 2 と上部電極 4 に同じ材料を使用しても良いし、異なる材料を使用しても良い。これらの電極の厚みは特に限定されないが、たとえば  $0.03\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$  が好ましい。より好ましくは、 $0.05\text{ }\mu\text{m} \sim 0.75\text{ }\mu\text{m}$  が良い。

#### 【0039】

前記の圧電体素子の応用としてはインクジェット記録ヘッドが挙げられる。以下、この応用の好適な実施形態について図 2 を参照しながら説明する。

図 2 は、本発明による圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。記録ヘッドの構成は従来と同様であり、ヘッド基台 5 と振動板 7 および圧電体素子 8 と電源 12 からなるアクチュエータとから構成されている。圧電体素子 8 は、下部電極 9 の表面に圧電体膜 10 を形成し、その表面に上部電極 11 を形成した、圧電体膜 10 が下部電極 9 と上部電極 11 に挟持された構造を有する。

#### 【0040】

ヘッド基台 5 には、インクを吐出する多数のインクノズル（図示せず）、それ

それぞれのインクノズルに個別に連通する多数のインク経路（図示せず）、及びそれぞれのインク経路に個別に連通する多数の圧力室としてのインク室 6 が形成されており、ヘッド基台 5 の上面全体を覆うように振動板 7 が取り付けられ、この振動板 7 によってヘッド基台 5 の全てのインク室 6 の上面開口が閉塞されている。振動板 7 上には、それぞれのインク室 6 と個別に対応した位置に、振動板 7 に振動駆動力を与えるための圧電体素子 8 が形成されている。そして、アクチュエータの電源 12 により、所望の選択された圧電体素子 8 に電圧を印加することにより、圧電体素子 8 を変形させて、その部分の振動板 7 を振動させる。これにより、振動板 7 の振動に対応した部分のインク室 6 の容積が変化して、インク経路を通してインクノズルからインクが押し出されて印刷が行われることになる。

#### 【0041】

圧電体膜 10 は、化学式  $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  ( $0.3 \leq x \leq 0.9$ 、好ましくは  $0.4 \leq x \leq 0.9$ ) で表される PZT で形成され、またはその PZT を主成分として形成されている。圧電体膜 10 の厚みは  $0.2 \mu m \sim 25 \mu m$  が好ましい。より好ましくは  $0.5 \mu m \sim 10 \mu m$  とするのが良い。膜厚を  $0.2 \mu m \sim 25 \mu m$  とすることにより、さほど大きくない電圧で圧電体素子 8 を充分変位させることが可能である。

#### 【0042】

また、圧電体膜 10 は本発明の圧電体素子形成用組成物を用い本発明の強誘電体膜成膜方法により形成されたものである。

以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】

##### 【実施例】

（圧電体素子形成用組成物に用いる原料の精製）

本発明の圧電体素子形成用組成物の調製には、市販の実験用試薬を以下の表に示す手法で精製した原料を用いた。

#### 【0044】

【表 1】

原料名	蒸留	再結晶	溶媒置換	イオン交換樹脂
2-メトキシエタノール	4回	—	—	—
酢酸鉛 3水和物	1回	2回	—	—
テトライソプロポキシチタン	2回	—	3回	—
テトラ-n-ブトキシジルコニウム	2回	—	3回	—
ジエトキシバリウム	1回	2回	—	—
アセチルアセトン	4回	—	—	—
水	1回	—	—	3回

## 【0045】

(高純度の圧電体素子形成用組成物の調製例、1-PZT圧電体素子形成用組成物)

原料試薬は全て上記の精製方法により、ハロゲン成分を充分に除去してから、調製に用いた。

酢酸鉛 3水和物 0.115 mol を 2-メトキシエタノールに分散し、溶媒との共沸蒸留により水を除去した後、テトライソプロポキシチタン 0.048 mol とテトラ-n-ブトキシジルコニウム 0.052 mol を加え、還流し、さらにアセチルアセトン (安定化剤) 0.25 mol を加えて十分に攪拌した。その後、水 0.5 mol を加え、最後に 2-メトキシエタノールで濃度を調節し、酸化物換算で 10 質量%濃度のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) 圧電体素子形成用組成物とした。これを圧電体素子形成用組成物 A とする。

圧電体素子形成用組成物 A 中のハロゲン含有量は、分析による検出限界を下回っていたので原材料のハロゲン含有量から換算したところ、10 ppb 以下であることがわかった。なお、圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量はイオンクロマトグラフィー (Yokogawa 社製の IC500、限界値 0.5 ppm) により測定した。

## 【0046】

(高純度圧電体素子形成用組成物の調製例、2-PT圧電体素子形成用組成物)

表 1 記載の方法により、ハロゲン成分を除去しておいた原料試薬を用いて、以下の組成物調製を行った。

適量の 2-メトキシエタノールに酢酸鉛 3 水和物 0.105 mol とテトライソプロポキシチタン 0.1 mol を分散し、酸化物換算で 10 質量% のチタン酸鉛 (PT) 圧電体素子形成用組成物を調製した。これを以後、圧電体素子形成用組成物 B とする。

圧電体素子形成用組成物 B 中のハロゲン含有量は、分析による検出限界を下回っていたので原材料のハロゲン含有量から換算したところ、10 ppb 以下であることがわかった。なお、圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量はイオンクロマトグラフィー (Yokogawa 社製の IC500、限界値 0.5 ppm) により測定した。

#### 【0047】

(高純度の圧電体素子形成用組成物の調製例、3-BTO 圧電体素子形成用組成物)

表 1 記載の方法により、ハロゲン成分を除去しておいた原料試薬を用いて、以下の組成物調製を行った。

2-メトキシエタノールにジエトキシバリウム 0.05 mol とテトライソプロポキシチタン 0.05 mol を分散し、酸化物換算で 10 質量% のチタン酸バリウム (BTO) 圧電体素子形成用組成物を調製した。これを以後、圧電体素子形成用組成物 C とする。

圧電体素子形成用組成物 C 中のハロゲン含有量は、分析による検出限界を下回っていたので原材料のハロゲン含有量から換算したところ、10 ppb 以下であることがわかった。なお、圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量はイオンクロマトグラフィー (Yokogawa 社製の IC500、限界値 0.5 ppm) により測定した。

#### 【0048】

[実施例 1] (圧電体膜の成膜例)

圧電体素子形成用組成物 A、B、C を用いて、Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 型の多層基板の Pt 層の表面に、鉛系圧電体膜として PZT 膜、PT 膜を、非鉛系圧電体膜として BTO 膜を作製した。

スピンコーターを用いて上記のいずれかの組成物溶液を 3000 rpm で上記基

板に塗布し、150℃で10分間乾燥し溶媒を除去し乾燥塗工層を形成した。この塗布、乾燥の操作を12回繰り返した。最後に基板全体を700℃で1時間熱処理して結晶化させることにより各種圧電体の12回塗布膜を得た。以後、この圧電体素子形成用組成物A、B、Cより得られた膜を、それぞれA-12膜、B-12膜、C-12膜とする。

これらの圧電体薄膜についてX線回折測定を行ったところ、いずれの膜も強誘電相であるペロブスカイト型結晶の単一相からなることが示唆された。

#### 【0049】

##### 〔実施例2〕（圧電体素子の作製例-1）

上記A-12膜の上部に白金をスパッタ法により成膜した。この白金と膜の下部にある白金を電極とし、誘電率を測定したところ10から10000Hzの領域において1000以上の比誘電率が得られた。また、併せてヒステリシス測定も行った結果、外部電場の大きさを正負に変化させることにより自発分極が反転するという強誘電体に特有の履歴曲線が観測され、その残留電極値 $P_r$ は20Vで約 $25\mu C/cm^2$ を示した。この結果、本実施例で作製した圧電体素子は、優れた強誘電性を有していることが分かった。また、リーク電流値は $2.0 \times 10^{-10}A$ であった。リーク電流値はケースレー社のエレクトロメータ6517Aを使用して、直流20Vの電圧を印加したときの電流値を観測した。

#### 【0050】

##### 〔実施例3〕（圧電体素子の作製例-2）

上記B-12膜、C-12膜の上部に金をスパッタ法により成膜した。この金と膜の下部にある白金を電極とし、誘電率を測定したところ10から10000Hzの領域においていずれの膜も60以上の比誘電率を示した。また、併せてヒステリシス測定も行った結果、外部電場の大きさを正負に変化させることにより自発分極が反転するという強誘電体に特有の履歴曲線が観測された。この結果、本実施例で作製した圧電体素子は、優れた強誘電性を有していることが分かった。このようなヒステリシス特性は記憶ユニットとして活用可能で、上記記載のような圧電体素子を複数併設し個別に電圧を印加できるようにすればメモリを構成することも可能である。また、直流20Vの電圧を印加したときのリーク電流値

はB-12膜において $1.7 \times 10^{-10}$  A、C-12膜においては $5.9 \times 10^{-10}$  Aであった。

### 【0051】

〔実施例4〕、（比較例1）（ハロゲン含有量を変化させた圧電体素子の作製例-1）

市販の原料試薬をハロゲンの除去処理を行わずに、そのまま使用し、前記圧電体素子形成用組成物Aと同様の手法で圧電体素子形成用組成物Aと同組成のPZT圧電体素子形成用組成物を作製した。これと圧電体素子形成用組成物Aを適量ずつ混合することで異なるハロゲン含有量の組成物を調製して、実施例1、実施例2と同様の手法で12層膜からなる圧電体素子を作製した。これらの膜について20V電圧印加時におけるリーク電流値および膜の耐電圧値を測定した。この結果を以下の表に示す。表に示した圧電体素子形成用組成物中のハロゲン含有量はイオンクロマトグラフィー（Yokogawa社製のIC500、限界値0.5ppm）により測定した。

### 【0052】

【表2】

	ハロゲン含有量	リーク電流値	耐電圧値
実施例 4	1.0ppm	$8.3 \times 10^{-10}$ A	$9.0 \times 10^5$ V/cm
	3.0ppm	$1.0 \times 10^{-9}$ A	$9.0 \times 10^5$ V/cm
	10ppm	$3.1 \times 10^{-9}$ A	$8.5 \times 10^5$ V/cm
比較例 1	20ppm	$2.7 \times 10^{-7}$ A	$3.0 \times 10^5$ V/cm
	50ppm	$5.0 \times 10^{-6}$ A	$1.5 \times 10^5$ V/cm

### 【0053】

表より、リーク電流値は塗布液中のハロゲン含有量が少ないほど小さく、耐電圧値は塗布液中のハロゲン含有量が少ないほど大きく、10ppm以下、特に3ppm以下の時に安定していることがわかる。なお、表1に記載した耐電圧値は、ケースレー社のエレクトロメータ6517Aを使用して、圧電体素子に直流電圧を増加させながら印加し、素子が破壊されたときの電場の値を表記した。また、ここで言う素子の破壊とはリーク電流値が $9.0 \times 10^{-3}$  Aより大きい状態を言う。



## 【0054】

〔実施例5〕（インクジェット記録ヘッド用圧電体素子の作製例）

図3、4に示すような構成のインクジェット記録ヘッド用の圧電体素子を作製するために、裏面の一部がくり抜かれたジルコニア基板表面に、下部電極として白金電極を厚さ $0.5\mu\text{m}$ になるよう蒸着した。振動部の厚さは $10\mu\text{m}$ である。この上部にスピncerコーターを用いて上記の圧電体素子形成用組成物Aを $3000\text{rpm}$ で塗布し、 $150^{\circ}\text{C}$ で10分間加熱して溶媒を除去し、乾燥塗工層を形成した。この塗布、乾燥の操作を36回繰り返した。最後に基板全体を $700^{\circ}\text{C}$ で1時間熱処理して結晶化させることによりPZTの36回塗布膜を得た。この圧電体膜の厚みは約 $2\mu\text{m}$ であった。最後に圧電体膜上に上部電極として白金をスパッタ法により成膜して、本発明の圧電体素子を作製した。この素子の直流20Vの電圧印加時におけるリーク電流値は $3.4\times 10^{-10}\text{A}$ であった。

## 【0055】

得られた圧電体素子について、20Vの電圧印加時における素子の振動幅をレーザー・ドップラー計で測定したところ、 $1\sim 10\text{kHz}$ の周波数範囲において約 $2.2\mu\text{m}$ の振動が確認された。この変位はインクジェット記録ヘッドとしてインク吐出を行うのに十分な変位量である。印加電圧を小さくすると変位も小さくなり、吐出量の制御が可能であることもわかった。

## 【0056】

〔実施例6〕、（比較例2）（ハロゲン含有量を変化させた圧電体素子の作製例-2）

実施例4及び比較例1と同様にして異なるハロゲン含有量の組成物を調製し、実施例5と同様の手法で36層膜からなる圧電体素子を作製した。これらの素子に最大20V、 $10\text{kHz}$ のオフセット電圧を印加して素子の最大振動幅をレーザー・ドップラー計で測定した結果を以下の表に示す。

## 【0057】

【表 3】

	ハロゲン含有量	最大振動幅
実施例 6	1. 0 p p m	2. 2 $\mu$ m
	3. 0 p p m	2. 2 $\mu$ m
	1 0 p p m	1. 8 $\mu$ m
比較例 2	2 0 p p m	0. 1 4 $\mu$ m
	5 0 p p m	0 $\mu$ m (振動せず)

## 【0058】

表によると素子の最大振動幅は、塗布液中のハロゲン含有量が少ないほど大きく、10 p p m以下、特に3 p p m以下の時に安定していることがわかる。

## 【0059】

## 〔実施例 7〕（インクジェット記録ヘッドの作製例）

上記実施例 5 で得られた圧電体素子に図 5、6 で示すようなノズルを取り付けさらにインクを導入するための導入管を設けインクジェット記録ヘッドを作製した。このインクジェット記録ヘッドを用いて吐出実験を行った。

上記作製したインクジェット記録ヘッドに導入管よりインクジェット用インクを導入しインク室を満たした。次に上部電極と下部電極間に 1 ～ 20 k H z、10 V の交流電圧を印加してインクの吐出の様子を顕微鏡で観察した。その結果インクジェット記録ヘッドは各周波数に追従しインク滴を吐出できた。また、同様にして、複数個のインクノズルを設けたインクジェット記録ヘッドを作製したところ、同様にインクの吐出が確認された。これにより、本発明の圧電体素子がインクジェット記録ヘッドとして有用であることがわかった。

以上、実施例を挙げて述べてきたが、本発明は圧電体に相当する金属酸化物の組成比や原料の種類になんら限定されるものではない。ゾルゲル法以外の成膜法も種々可能である。

## 【0060】

## 【発明の効果】

本発明によれば、ハロゲン含有量が 10 p p m、好ましくは 3 p p m 以下である圧電体素子形成用組成物が提供される。また、本発明によれば、少なくともチタン、ジルコニウム及び鉛を含み、かつハロゲン含有量が 10 p p m、好ましく

は 3 p p m 以下である圧電体素子形成用組成物が提供される。

#### 【0061】

さらに本発明によれば、この圧電体素子形成用組成物を用いてリーク電流の極めて少ない圧電体膜が簡便に得られる。この圧電体膜から優れた圧電性を有する P Z T 圧電体素子を作製することも可能で、この素子は、例えばインクジェット記録装置のピエゾヘッド等種々の用途に適用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

この発明の圧電体素子の実施形態の 1 例を示し、基板上で下部電極と上部電極に挟持された圧電体素子の一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

##### 【図 2】

この発明の実施形態の 1 例を示し、圧電体素子がアクチュエータに用いられたインクジェット記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

##### 【図 3】

この発明の実施例 5 で用いた基板の形態の 1 例を示し、一部がくりぬかれ薄くなっているため圧電体膜の振動の様子が観測できるよう設計されたジルコニア基板を拡大して模式的に示した斜視図である。

##### 【図 4】

この発明の実施例 5 で用いた基板の形態の 1 例を示し、一部がくりぬかれ薄くなっているため圧電体膜の振動の様子が観測できるよう設計されたジルコニア基板を拡大して模式的に示した縦断面図である。

##### 【図 5】

この発明の実施例 7 で作製したインクジェット記録ヘッドの形態の 1 例を示し、実施例 5 で得た圧電体素子の下部にノズルがあり、かつインク導入管を備えているため吐出実験を行うことが可能となるインクジェット記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した縦断面図である。

##### 【図 6】

この発明の実施例 7 で作製したインクジェット記録ヘッドの形態の 1 例を示し、実施例 5 で得た圧電体素子の下部にノズルがあり、かつインク導入管を備えて

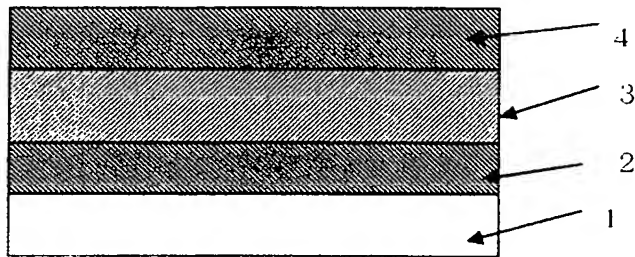
いるため吐出実験を行うことが可能となるインクジェット記録ヘッドの一部を拡大して模式的に示した斜視図である。

【符号の説明】

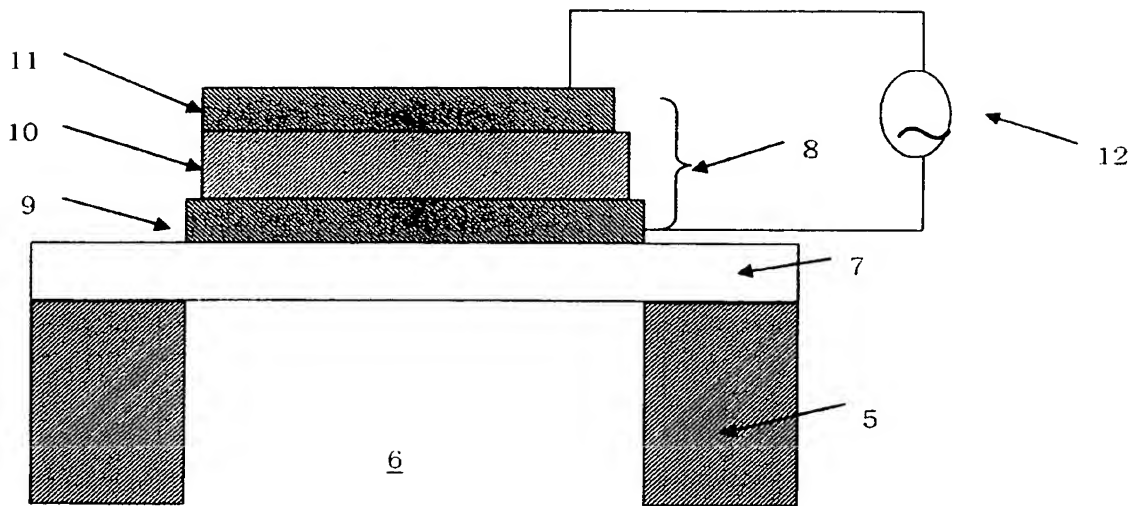
- 1 基板
- 2 下部電極
- 3 圧電体薄膜
- 4 上部電極
- 5 ヘッド基台
- 6 インク室
- 7 振動板
- 8 圧電体素子
- 9 下部電極
- 10 圧電体薄膜
- 11 上部電極
- 12 電源
- 13 ノズル
- 14 インク導入管

【書類名】 図面

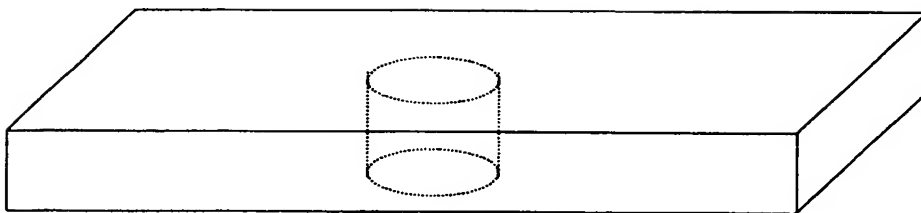
【図 1】



【図 2】



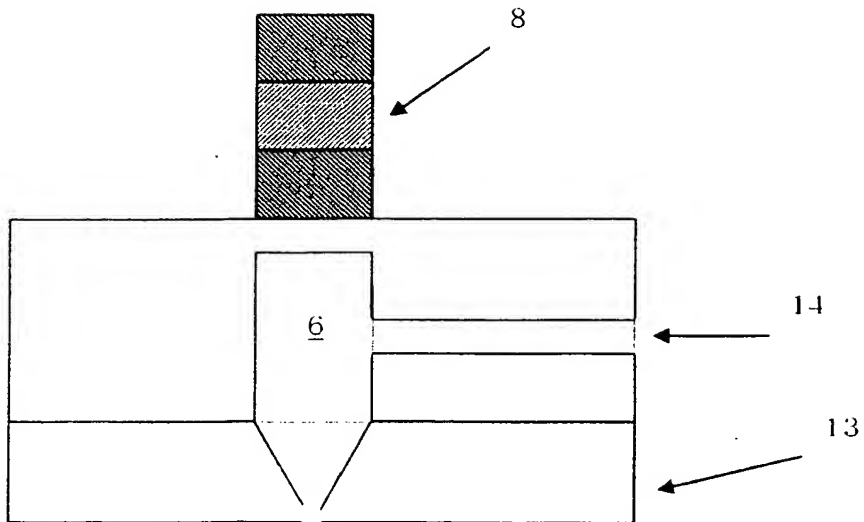
【図 3】



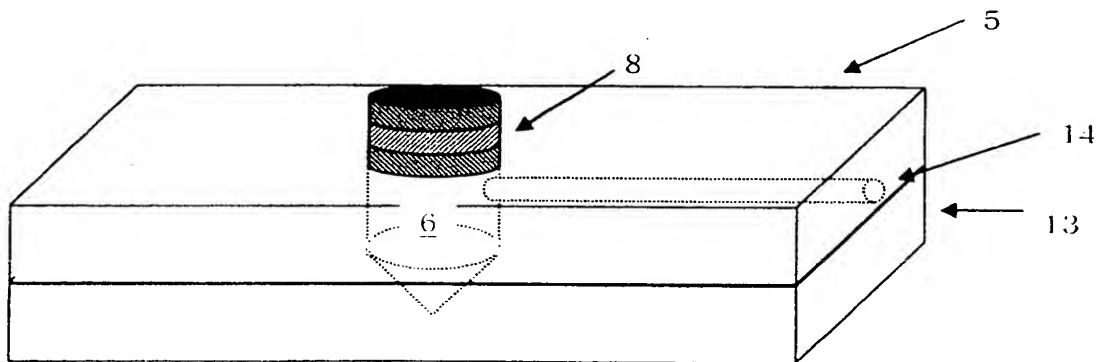
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゼルゲル法で圧電性を有するペロブスカイト構造の結晶を得た場合にも、リーク電流のきわめて少ない圧電体膜、圧電体膜を含むことを特徴とする圧電体素子及びインクジェット記録ヘッドの提供を目的とする。

【解決手段】 圧電体素子形成用組成物において、有機金属化合物を原料として生成した組成物に含まれるハロゲン含有量を10ppm以下とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キャノン株式会社



特願 2 0 0 2 - 2 7 5 7 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 1 0 0 3 5 9 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 1 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市都島区東野田町 3 丁目 2 番 3 3 号

氏 名

富士化学株式会社